

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 16 日 (16.10.2003)

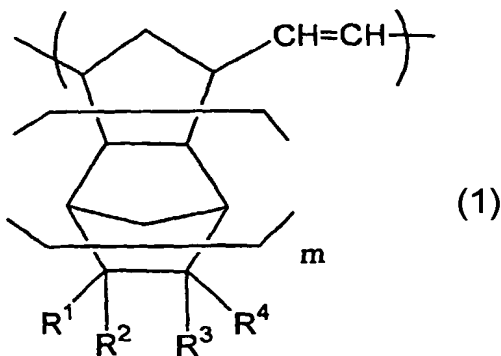
PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/085025 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 61/08
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04392
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 7 日 (07.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-104996 2002 年 4 月 8 日 (08.04.2002) JP
特願2002-109210 2002 年 4 月 11 日 (11.04.2002) JP
特願2002-109213 2002 年 4 月 11 日 (11.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田口 和典 (TAGUCHI, Kazunori) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千
- 代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 岡田 誠司 (OKADA, Seiji) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 角替 靖男 (TSUNOGAE, Yasuo) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大石 治仁 (OISHI, Haruhito); 〒101-0048 東京都千代田区神田司町2丁目17番地 トウセン神田司町ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NORBORNENE-BASED RING-OPENING POLYMERIZATION POLYMER, PRODUCT OF HYDROGENATION OF NORBORNENE-BASED RING-OPENING POLYMERIZATION POLYMER, AND PROCESSES FOR PRODUCING THESE

(54) 発明の名称: ノルボルネン系開環重合体、ノルボルネン系開環重合体水素化物及びそれらの製造方法



(57) Abstract: A norbornene-based ring-opening polymerization polymer which in the molecule has repeating units represented by the formula (1): (1) [wherein R¹ represents Q; R² represents Q or C(=O)R⁵; R³ represents Q or C(=O)R⁶; R⁴ represents Q or X-C(=O)R⁷; Q represents hydrogen, a C₁₋₁₀ hydrocarbon group, etc.; R⁵, R⁶, and R⁷ each represents hydroxy, C₁₋₁₀ alkoxy, etc., provided that R⁶ and R⁷ may be bonded to each other to constitute oxygen, NH, etc.; X represents methylene, etc.; provided that when R² is Q, then R³ is C(=O)R⁶ and R⁴ is X-C(=O)R⁷ and that when R⁴ is Q, then R² is C(=O)R⁵, R³ is C(=O)R⁶, and the configuration of R² and R³ is trans; and m is 0 or 1] and which has a weight-average molecular weight as determined by gel permeation chromatography of 1,000 to 1,000,000. Also provided is a product of hydrogenation of the norbornene-based ring-opening polymerization polymer. The norbornene-based ring-opening polymerization polymer and the

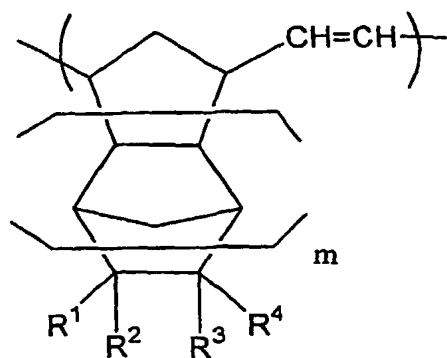
hydrogenation product are excellent in heat resistance, electrical properties, etc.

[続葉有]



(57) 要約:

本発明は、分子内に、式 (1)



(1)

〔式中、 R^1 はQ、 R^2 はQ又は $C(=O)R^5$ 、 R^3 はQ又は $C(=O)R^6$ 、 R^4 はQ又は $X-C(=O)R^7$ を表す。Qは水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基等を表す。 R^5 、 R^6 及び R^7 は、水酸基又は炭素数1～10のアルコキシル基等を表す。また、 R^6 及び R^7 は互いに結合して、酸素原子又はNH等となってもよい。Xはメチレン基等を表す。但し、 R^2 がQのとき、 R^3 は $C(=O)R^6$ で、かつ R^4 は $X-C(=O)R^7$ であり、 R^4 がQのとき、 R^2 は $C(=O)R^5$ 、 R^3 は $C(=O)R^6$ で、かつ R^2 と R^3 はトランスの位置にある。mは0又は1を表す。〕で表される繰り返し単位を有し、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより求められる重量平均分子量が1,000～1,000,000であるノルボルネン系開環重合体、この重合体の水素化物及びそれらの製造方法である。本発明のノルボルネン系開環重合体及びその水素化物は、耐熱性や電気特性等に優れる。

明 細 書

ノルボルネン系開環重合体、ノルボルネン系開環重合体水素化物及びそれらの製造方法

技術分野

本発明は、新規なノルボルネン系開環重合体および該重合体の水素化物、並びにこれらの製造方法に関する。

近年、官能基を置換基として有するノルボルネン系単量体（以下、「官能基含有ノルボルネン系単量体」ともいう。）の開環重合体およびその水素化物は、耐熱性、電気特性、低吸水性などに優れた官能基含有ポリマーとして注目されている。また、このポリマーは、金属やガラスなどの無機材料に対する密着性に優れ、酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、着色剤、硬化剤、難燃剤などの有機材料との相溶性に優れるため、広範な複合材料用途への利用が期待されている。

従来、かかる官能基含有ポリマーの製造方法としては、例えば、シクロペンタジエンと、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイミドなどの官能基含有オレフィンとのディールス・アルダー付加反応によって得られる、5位若しくは6位、または5，6位の両方に官能基を置換基として有するノルボルネン系単量体を、メタセシス重合触媒を用いて開環重合することによって得る方法が知られている（特開昭50-58200号公報、特公昭60-43365号公報、*Polymer Vol. 39, Number 39, No. 5, pp 1007-1014, 1998年, Macromolecules.*，第33巻、6239頁、2000年など）。

また、官能基含有ポリマーを効率よく製造する別の方法として、5位若しくは6位、または5，6位の両方に官能基を有するノルボルネン系単量体とシクロペンタジエンとが、ディールス・アルダー付加反応した8位若しくは9位、または8，9位の両方に官能基を置換基として有するテトラシクロドデセン類を、メタセシス重合触媒の存在下に開環重合する方法が知られている（特開平1-132626号公報、WO 01/42332号公報など）。

しかしながら、これらの方法においては、製造原料として用いる官能基含有ノルボルネン系単量体の重合反応性が低いため、収率よく開環重合体を得るためには多量の重合触媒が必要であった。また、官能基含有ノルボルネン系単量体は、官能基を持たないノルボルネン系単量体よりも重合反応性が低く、これらを共重合しようとしても、多量の官能基含有ノルボルネン系単量体を必要とする上、所望の組成比と分子量をもつ共重合体を得られない場合があった。また、カルボキシル基を置換基として有するノルボルネン系単量体は特に重合反応性が低く、この単量体をそのまま開環重合しても、効率よく開環重合体を得ることが出来なかった。

このため、従来、カルボキシル基を置換基として有するノルボルネン系開環重合体は、エステル基を含有するノルボルネン系単量体を開環重合した後、場合によってはさらに水素化した後、ポリマー中に導入されたエステル基を加水分解する方法（特開平5-97978、特開2001-139776）；カルボン酸無水物基を含有するノルボルネン系単量体を開環重合した後、場合によってはさらに水素化した後、ポリマー中に導入されたカルボン酸無水物基を加水分解または加アルコール分解する方法（特開平11-130843）；などによって製造していた。しかしながら、これらの方法は、重合工程後にさらにエステル基または酸無水物基を加水分解（または加アルコール分解）する工程が必要であり、作業が煩雑であった。

ところで、シクロペンタジエンと官能基含有オレフィンとのディールス・アルダー付加反応においては、5位若しくは6位、または5，6位の両方に官能基を有するノルボルネン系単量体はエンド体とエキソ体の混合物として得られるが、エンド体の生成量が多くなるのが一般的である。また、官能基含有ノルボルネン系単量体をメタセシス重合触媒の存在下に開環重合する場合、官能基含有ノルボルネン系単量体のエキソ体は容易に重合するのに対し、エンド体は重合速度が遅く、重合転化率が低いことが知られている（例えば、Macromolecules, 第33巻, 6239-6248頁, 2000年、Polymer, 第39巻, 1007-1014頁, 1998年など）。

そこで、官能基含有ノルボルネン系単量体の開環重合体を製造するに際し、官

能基含有ノルボルネン系単量体のエキソ体のみを分離精製する試みや、該単量体のエンド体をエキソ体に異性化する試みがこれまでに数多く行われてきた。

しかしながら、純度の高いエキソ体を得るには、分離精製工程や異性化する工程が必要であるため、多大な労力を要していた。

本発明は、このような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、容易に入手でき、重合反応性が高い官能基含有ノルボルネン系単量体を開環重合して得られるノルボルネン系開環重合体およびその水素化物、並びにこれらの製造方法を提供することを課題とする。

発明の開示

本発明者らは、上記課題の解決を図るべく鋭意研究を重ねた結果、カルボン酸無水物基またはカルボン酸イミド基を置換基として有する特定のノルボルネン系単量体を、メタセシス重合触媒の存在下にメタセシス開環重合させると、官能基を含有するノルボルネン系開環重合体を効率よく得ることができることを見出した。

本発明者らは、次の（a）～（c）のノルボルネン系単量体を、メタセシス重合触媒の存在下にメタセシス開環重合させると、目的とするノルボルネン系開環重合体を効率よく得ることができることを見出した。

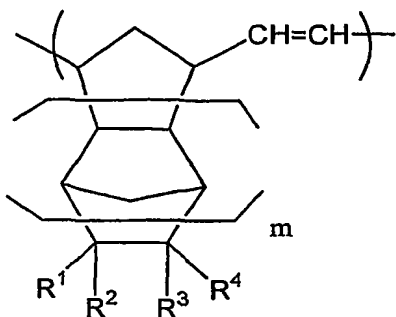
（a）カルボン酸無水物基またはカルボン酸イミド基を置換基として有するノルボルネン系単量体。

（b）特定の立体配置のカルボキシル基および／またはエステル基を置換基として有するノルボルネン系単量体。

（c）アルコキシカルボニル基（カルボキシル基）とアルコキシカルボニルアルキル基（カルボキシアルキル基）とを置換基として有するノルボルネン系単量体。

また本発明者らは、得られるノルボルネン系開環重合体を水素化触媒の存在下に水素化することにより、ノルボルネン系開環重合体水素化物を効率よく得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

かくして本発明の第1によれば、分子内に、式（1）



(I)

〔式中、 R^1 はQを表し、 R^2 はQまたは $C(=O)R^5$ を表し、 R^3 はQまたは $C(=O)R^6$ を表し、 R^4 はQまたは $X-C(=O)R^7$ を表す。

Qは、水素原子またはヘテロ原子を含有する官能基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の炭化水素基を表す。

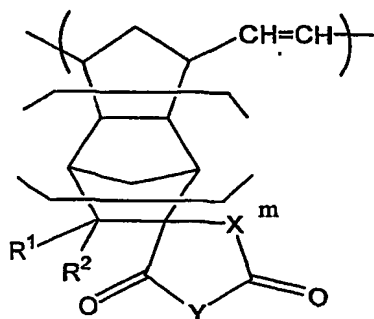
R^5 、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立して水酸基またはヘテロ原子を含有する官能基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルコキシ基を表す。また、 R^6 および R^7 は互いに結合して、酸素原子、硫黄原子または NR^8 (R^8 は、水素原子、水酸基または置換基を有していてもよい炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～10のアルコキシ基または炭素数1～10のアルコキシカルボニル基を表す。) となってもよい。

Xは、置換基を有していてもよい炭素数1～5のアルキレン基を表す。

ただし、 R^2 がQのとき、 R^3 は $C(=O)R^6$ であり、かつ R^4 は $X-C(=O)R^7$ である。また、 R^4 がQのとき、 R^2 は $C(=O)R^5$ 、 R^3 は $C(=O)R^6$ であり、かつ R^2 と R^3 はトランスの位置にある。 m は0または1を表す。〕
で表される繰り返し単位を有するノルボルネン系開環重合体であって、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより求められる重量平均分子量が1,000～1,000,000であることを特徴とするノルボルネン系開環重合体が提供される。

本発明のノルボルネン系開環重合体は、前記式(1)で表される繰り返し単位が、次の(A)～(C)のいずれかであるのが好ましい。

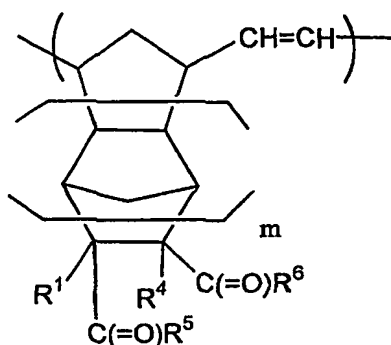
(A) 式(2)



(2)

〔式中、 R^1 、 R^2 、 X および m は前記と同じ意味を表し、 Y は酸素原子、硫黄原子または NR^8 (R^8 は前記と同じ意味を表す。)〕で表される繰り返し単位。

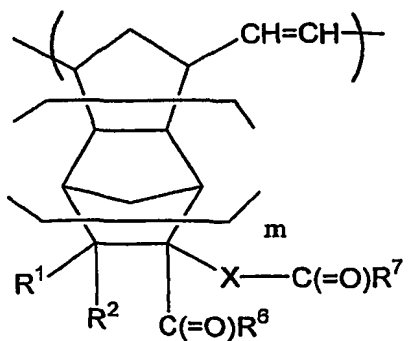
(B) 式 (3)



(3)

(式中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および m は前記と同じ意味を表し、式： $\text{C}(=\text{O})\text{R}^5$ で表される基と式： $\text{C}(=\text{O})\text{R}^6$ で表される基はトランスの位置にある。)で表される繰り返し単位。

(C) 式 (4)

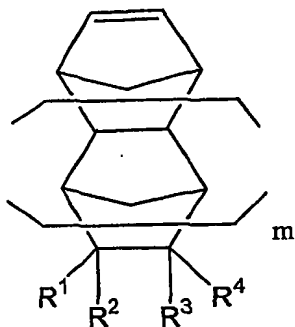


(4)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^6 、 R^7 、 X および m は前記と同じ意味を表す。) で表される繰り返し単位。

本発明のノルボルネン系開環重合体においては、前記式(4)で表される繰り返し単位が、前記式(4)中の式： $C(=O)R^6$ で表される基がエキソ位にあるものを70モル%以上含むのがより好ましい。

本発明の第2によれば、式(5)



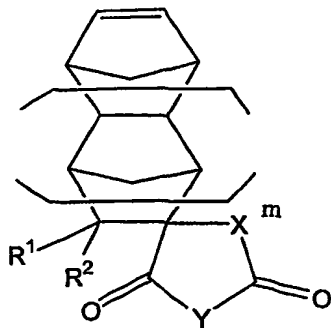
(5)

(式中、 $R^1 \sim R^4$ および m は前記と同じ意味を表す。) で表されるノルボルネン系単量体を、メタセシス重合触媒の存在下に開環メタセシス重合することの特徴とするノルボルネン系開環重合体の製造方法が提供される。

本発明のノルボルネン系開環重合体の製造方法においては、前記メタセシス重合触媒として、ルテニウムカルベン錯体触媒を用いるのが好ましい。

本発明のノルボルネン系開環重合体の製造方法においては、前記式(5)で表されるノルボルネン系単量体として、次の(a)～(c)のいずれかのものを用いるのが好ましい。

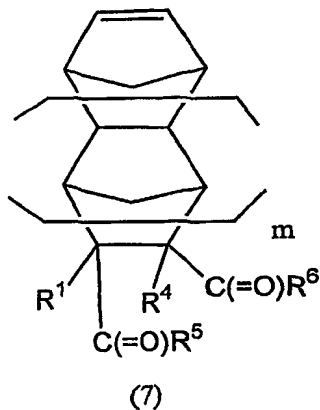
(a) 式(6)



(6)

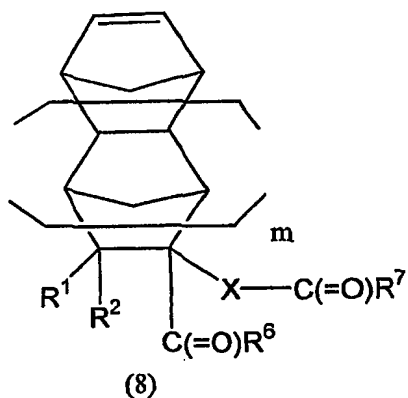
(式中、 R^1 、 R^2 、 X 、 Y および m は前記と同じ意味を表す。) で表される単量体。

(b) 式 (7)



(R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および m は前記と同じ意味を表し、式： $C(=O)R^5$ で表される基と式： $C(=O)R^6$ で表される基はトランスの位置にある。) で表される単量体。

(c) 式 (8)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^6 、 R^7 、 X および m は前記と同じ意味を表す。) で表される単量体。

本発明のノルボルネン系開環重合体の製造方法においては、前記式 (8) で表されるノルボルネン系単量体として、前記式 (8) 中の式： $C(=O)R^6$ で表される基がエキソ位にある単量体を、70モル%以上含むものを用いるのがより好ましい。

本発明の第3によれば、本発明のノルボルネン系開環重合体の炭素-炭素二重結合を水素化して得られるノルボルネン系開環重合体水素化物であって、前記二

重結合の50%以上が水素化されたものであることを特徴とするノルボルネン系開環重合体水素化物が提供される。

本発明の第4によれば、本発明のノルボルネン系開環重合体の炭素-炭素二重結合を水素化触媒の存在下に水素化することを特徴とするノルボルネン系開環重合体水素化物の製造方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について、1) ノルボルネン系開環重合体、2) ノルボルネン系開環重合体の製造方法、並びに、3) ノルボルネン系開環重合体水素化物およびその製造方法に項分けして、詳細に説明する。

1) ノルボルネン系開環重合体

本発明のノルボルネン系開環重合体は、分子内に、前記式(1)で表される繰り返し単位を有するノルボルネン系開環重合体であって、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより求められる重量平均分子量が1,000~1,000,000であることを特徴とする。

前記式(1)中、 R^1 はQを表し、 R^2 はQまたは $C(=O)R^5$ を表し、 R^3 はQまたは $C(=O)R^6$ を表し、 R^4 はQまたは $X-C(=O)R^7$ を表す。

ただし、 R^2 がQのとき、 R^3 は $C(=O)R^6$ であり、かつ R^4 は $X-C(=O)R^7$ である。また、 R^4 がQのとき、 R^2 は $C(=O)R^5$ 、 R^3 は $C(=O)R^6$ であり、かつ R^2 と R^3 はトランスの位置にある。

mは0または1を表す。

ここで、Qは、水素原子またはヘテロ原子を含有する官能基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10の炭化水素基を表す。

ヘテロ原子を含有する官能基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10の炭化水素基の炭化水素基としては、例えば、炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~8のシクロアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基などが挙げられる。

ヘテロ原子は周期律表第15族または第16族の原子であり、例えば、N、O、P、S、As、Se原子などが挙げられる。また、ハロゲン原子としては、例

えば、F、Cl、Br、I原子などが挙げられる。

前記ヘテロ原子を含有する官能基またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基などの置換基を有しない炭素数1～10のアルキル基；

メトキシメチル基、エトキシメチル基、2-メトキシエチル基、3-メトキシプロピル基、4-メトキシブチル基などの酸素原子を含有する官能基で置換された炭素数1～10のアルキル基；メチルチオメチル基、エチルチオメチル基、2-メチルチオエチル基、3-メチルチオプロピル基、4-メチルチオブチル基などの硫黄原子を含有する官能基で置換された炭素数1～10のアルキル基；ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、2-ジメチルアミノエチル基などの窒素原子を含有する官能基で置換された炭素数1～10のアルキル基；フルオロメチル基、クロロメチル基、ブromoメチル基、ジフルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基などのハロゲン原子で置換された炭素数1～10のアルキル基；などが挙げられる。

ヘテロ原子を含有する官能基またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数3～8のシクロアルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、2-クロロシクロプロピル基、2-メチルシクロプロピル基、シクロペンチル基、2-メチルシクロペンチル基、3-フルオロシクロペンチル基、3-メトキシシクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-クロロシクロヘキシル基などが挙げられる。

また、ヘテロ原子を含有する官能基またはハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基の具体例としては、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基、3-メトキシフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基などが挙げられる。

R⁵、R⁶およびR⁷は、それぞれ独立して水酸基またはヘテロ原子を含有する官能基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルコキシル基を表す。

ヘテロ原子を含有する官能基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルコキシル基のアルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基などが挙げられる。また、ヘテロ原子を含有する官能基およびハロゲン原子としては、前記Qにおいて、ヘテロ原子を含有する官能基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の炭化水素基の、ヘテロ原子を含有する官能基およびハロゲン原子として例示したものと同様のものが挙げられる。

また、R⁶およびR⁷は互いに結合して、酸素原子、硫黄原子またはNR⁸となってもよい。

ここでR⁸は、水素原子、水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～10のアルコキシル基または炭素数1～10のアルコキシカルボニル基を表す。

炭素数1～10の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基などのアルキル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基、4-メチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基；などが挙げられる。

置換基を有していてもよい炭素数1～10の炭化水素基の置換基としては、例えば、アルコキシカルボニル基、アルコキシル基、置換基を有していてもよいフェニル基、ハロゲン原子、アルキルチオ基、水酸基、メルカプト基、アミノ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、C(=O)NH₂で表される基；などが挙げられる。炭素数1～10の炭化水素基は、任意の位置にこれらの置換基を有していてもよく、同一または相異なる複数個の置換基で置換されていてもよい。

炭素数1～10のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基

、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基などが挙げられる。

炭素数1～10のアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基などが挙げられる。

これらの中でも、 R^8 は、水素原子、水酸基、炭素数1～10のアルキル基、または式： $CH(r^1)CO_2r^2$ で表される基が好ましい。

式中、 r^1 は、水素原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、2-アミドエチル基、3-アミドプロピル基、2-メルカプトエチル基、3-メチルチオプロピル基、5-アミノペンチル基などの置換基を有していてもよいアルキル基；フェニル基などの置換基を有していてもよいフェニル基；ベンジル基、4-ヒドロキシベンジル基などの置換基を有していてもよいアラルキル基；などを表す。また、 r^2 は水素原子；またはメチル基、エチル基などのアルキル基；を表す。

X は、置換基を有していてもよい炭素数1～5のアルキレン基を表す。

置換基を有していてもよい炭素数1～5のアルキレン基は、具体的には、式： $(Cr^3r^4)_n$ で表される基である。式中、 r^3 、 r^4 は炭素原子に結合し、ノルボルネン系単量体の開環重合に対し不活性な基であれば特に制約されない。 r^3 、 r^4 としては、例えば、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子で置換された炭素数1～6のアルキル基、アルコキシル基で置換された炭素数1～6のアルキル基、アルキルチオ基で置換された炭素数1～6のアルキル基、アミノ基または置換アミノ基で置換された炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシル基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいフェニル基などが挙げられる。これらの中でも、入手が容易であること及び重合反応性が高い等の理由から、 r^3 、 r^4 は、それぞれ独立して水素原子または炭素数1～6のアルキル基であるのが好ましく、ともに水素原子であるのが特に好ましい。

n は 1 ～ 5 の整数を表し、 n は 3 以下が好ましく、1 がより好ましい。また、 n が 2 以上のとき、式： $C r^3 r^4$ で表される基は同一でも相異なっているいてもよい。

本発明のノルボルネン系開環重合体は、前記式 (1) で表される繰り返し単位が、下記の (A) ～ (C) のいずれかであるものが好ましい。

(A) 前記式 (1) で表される繰り返し単位が、前記式 (2) で表されるものであるノルボルネン系開環重合体。

前記式 (2) において、 R^1 、 R^2 、 X および m は前記と同じ意味を表す。また Y は、酸素原子、硫黄原子または NR^8 (R^8 は前記と同じ意味を表す。) 表される基を表す。

本発明においては、式 (2) で表される繰り返し単位として、製造原料の入手容易性および高い重合反応性などの理由から、 R^1 、 R^2 が、それぞれ独立して水素原子または置換基を有しない炭素数 1 ～ 10 のアルキル基であるものが好ましく、 R^1 および R^2 がともに水素原子であるものが特に好ましい。また R^5 は、水酸基、またはメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシル基であるものが好ましく、 r^3 、 r^4 が、それぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基であるものが好ましく、ともに水素原子であるものが特に好ましい。

さらに、製造原料の合成・精製が容易であることや、目的とする開環重合体が効率よく得られることなどから、 m が 0 であるものが好ましい。

(B) 前記式 (1) で表される繰り返し単位が、前記式 (3) で表されるものであるノルボルネン系開環重合体。

前記式 (3) において、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および m は前記と同じ意味を表す。

本発明においては、式 (3) で表される繰り返し単位として、製造原料の入手容易性および高い重合反応性などの理由から、 R^1 および R^4 が、それぞれ独立して水素原子または置換基を有しない炭素数 1 ～ 10 のアルキル基であるものが好ましく、両方が水素原子であるものが特に好ましい。また、 R^5 および R^6 が、それぞれ独立して水酸基または置換基を有しない炭素数 1 ～ 10 のアルコキシル基であるものが好ましく、 R^5 か R^6 の少なくとも一方が水酸基であるものが

より好ましく、両方が水酸基であるものが特に好ましい。さらに、製造原料の合成・精製が容易であることや、目的とする開環重合体が効率よく得られることなどから、 m が0であるものが好ましい。

また、式(3)中、式： $C(=O)R^5$ で表される基と式： $C(=O)R^6$ で表される基はトランスの位置にある。

(C) 前記式(1)で表される繰り返し単位が、前記式(4)で表されるものであるノルボルネン系開環重合体。

式(4)中、 R^1 、 R^2 、 R^6 、 R^7 、 X および m は前記と同じ意味を表す。

本発明においては、前記式(4)で表される繰り返し単位として、 R^1 および R^2 が、それぞれ独立して水素原子または置換基を有しない炭素数1～10のアルキル基であるものが好ましく、両方が水素原子であるものが特に好ましい。また、 R^6 および R^7 が、それぞれ独立して水酸基または置換基を有しない炭素数1～10のアルコキシル基であるものが好ましく、 R^6 か R^7 の少なくとも一方が水酸基であるものがより好ましく、両方が水酸基であるものが特に好ましい。さらに、製造原料の合成・精製が容易であることや、目的とする開環重合体が効率よく得られることなどから、 m が0であるものが好ましい。

また、前記式(4)で表される繰り返し単位が、前記式(4)中の式： $C(=O)R^6$ で表される基がエキソ位にあるものを70モル%以上含むのがより好ましい。

本発明のノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位の全繰り返し単位に対する割合は、重合体の製造目的によって任意に選択することができるが、耐熱性、電気特性、低吸水性と密着性、相溶性のバランスを考慮すると、1～90%が好ましく、1～80%がより好ましい。

ノルボルネン系開環重合体に含まれる式(1)で表される繰り返し単位の全繰り返し単位に対する割合は、例えば、得られた開環重合体の 1H -NMRスペクトルを測定することにより求めることができる。

本発明のノルボルネン系開環重合体の重量平均分子量は特に制限されないが、通常、1,000～1,000,000、好ましくは3,000～500,000、より好ましくは5,000～50,000である。前記開環重合体の重量平

均分子量 (M_w) は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) により、ポリスチレン換算値として求められる値である。

2) ノルボルネン系開環重合体の製造方法

本発明のノルボルネン系開環重合体の製造方法は、前記式 (5) で表されるノルボルネン系単量体を、メタセシス重合触媒の存在下に開環メタセシス重合することを特徴とする。

(1) メタセシス重合触媒

メタセシス重合触媒は、周期表第4～8族遷移金属化合物であって、前記式 (5) で表されるノルボルネン系単量体を開環メタセシス重合する触媒であればどのようなものでもよい。例えば、Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization (K. J. Ivin and J. C. Mol, Academic Press, San Diego 1997) に記載されているようなものを使用できる。

メタセシス重合触媒としては、例えば、(i) 遷移金属ハロゲン化合物と助触媒との組み合わせによる開環メタセシス重合触媒、(ii) 周期表第4～8族遷移金属—カルベン錯体触媒、(iii) メタラシクロブタン錯体触媒などが挙げられる。これらのメタセシス重合触媒は単独で、あるいは2種類以上を混合して使用することができる。これらの中でも、助触媒を必要とせず、しかも高活性であることから、(ii) の周期表第4～8族の遷移金属—カルベン錯体触媒を使用するのが好ましく、ルテニウムカルベン錯体触媒の使用が特に好ましい。

前記 (i) の遷移金属ハロゲン化合物の具体例としては、 $MoBr_2$ 、 $MoBr_3$ 、 $MoBr_4$ 、 $MoCl_4$ 、 $MoCl_5$ 、 MoF_4 、 $MoOCl_4$ 、 $MoOF_4$ 、などのモリブデンハロゲン化物； WBr_2 、 WCl_2 、 WBr_4 、 WCl_4 、 WCl_5 、 WCl_6 、 WF_4 、 WI_2 、 $WOBr_4$ 、 $WOCl_4$ 、 WOF_4 、 $WCl_4(OC_6H_4Cl_2)_2$ などのタングステンハロゲン化物； $VOCl_3$ 、 $VOBr_3$ などのバナジウムハロゲン化物； $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ などのチタンハロゲン化物；などが挙げられる。

また助触媒の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチル

アルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリベンジルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジ-*n*-ブチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムモノアイオダイド、ジエチルアルミニウムモノヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、メチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサンなどの有機アルミニウム化合物；テトラメチルスズ、ジエチルジメチルスズ、テトラエチルスズ、ジブチルジエチルスズ、テトラブチルスズ、テトラオクチルスズ、トリオクチルスズフロリド、トリオクチルスズクロリド、トリオクチルスズブロミド、トリオクチルスズアイオダイド、ジブチルスズジフロリド、ジブチルスズジクロリド、ジブチルスズジブロミド、ジブチルスズジアイオダイド、ブチルスズトリフロリド、ブチルスズトリクロリド、ブチルスズトリブロミド、ジブチルスズトリアイオダイドなどの有機スズ化合物；メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、フェニルリチウムなどの有機リチウム化合物；*n*-ペンチルナトリウムなどの有機ナトリウム化合物；メチルマグネシウムアイオダイド、エチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムブロミド、*n*-プロピルマグネシウムブロミド、*t*-ブチルマグネシウムクロリド、アリアルマグネシウムクロリドなどの有機マグネシウム化合物；ジエチル亜鉛などの有機亜鉛化合物；ジエチルカドミウムなどの有機カドミウム化合物；トリメチルホウ素、トリエチルホウ素、トリー-*n*-ブチルホウ素、トリフェニルホウ素、トリス（パーフルオロフェニル）ホウ素、N，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（パーフルオロフェニル）ボレート、トリチルテトラキス（パーフルオロフェニル）ボレートなどの有機ホウ素化合物；などが挙げられる。

前記(ii)の周期表第4～8族遷移金属-カルベン錯体触媒としては、例えば、タングステンアルキリデン錯体触媒、モリブデンアルキリデン錯体触媒、レニウムアルキリデン錯体触媒、ルテニウムカルベン錯体触媒などが挙げられる。

前記タングステンアルキリデン錯体触媒の具体例としては、 $W(N-2, 6-Pr^i)_2 C_6 H_3) (CHBu^t) (OBu^t)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i)_2 C_6 H_3) (CHBu^t) (OCMe_2 CF_3)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i)_2 C_6 H_3) (CHBu^t) (OCMe(CF_3)_2)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr$

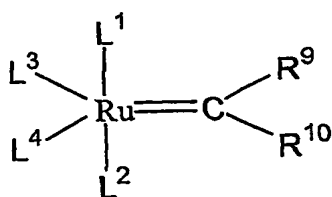
$^i_2\text{C}_6\text{H}_3$) (CHCMe₂Ph) (OBu^t)₂、W(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃) (CHCMe₂Ph) (OCMe₂CF₃)₂、W(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃) (CHCMe₂Ph) (OCMe(CF₃)₂)₂などが挙げられる。

モリブデンアルキリデン錯体触媒の具体例としては、Mo(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃) (CHBu^t) (OBu^t)₂、Mo(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃) (CHBu^t) (OCMe₂CF₃)₂、Mo(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃) (CHBu^t) (OCMe(CF₃)₂)₂、Mo(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃) (CHCMe₂Ph) (OBu^t)₂、Mo(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃) (CHCMe₂Ph) (OCMe₂CF₃)₂、Mo(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃) (CHCMe₂Ph) (OCMe(CF₃)₂)₂、Mo(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃) (CHCMe₂Ph) (BIPHEN) 、Mo(N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃) (CHCMe₂Ph) (BINO) (THF) などが挙げられる。

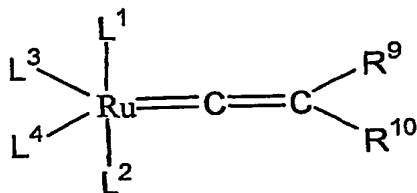
レニウムアルキリデン錯体触媒の具体例としては、Re(CBu^t) (CHBu^t) (O-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)₂、Re(CBu^t) (CHBu^t) (O-2-Bu^tC₆H₄)₂、Re(CBu^t) (CHBu^t) (OCMe₂CF₃)₂、Re(CBu^t) (CHBu^t) (OCMe(CF₃)₂)₂、Re(CBu^t) (CHBu^t) (O-2, 6-Me₂C₆H₃)₂などが挙げられる。

上記式中、Prⁱはイソプロピル基を、Bu^tはtert-ブチル基を、Meはメチル基を、Phはフェニル基を、BIPHENは、5, 5', 6, 6'-テトラメチル-3, 3'-ジ-tert-ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジオキシ基を、BINOは、1, 1'-ジナフチル-2, 2'-ジオキシ基を、THFはテトラヒドロフランをそれぞれ表す。

ルテニウムカルベン錯体触媒の具体例としては、下記の式(I)または式(II)で表される化合物が挙げられる。



(I)



(II)

式 (I) および (II) 中、 $=CR^9R^{10}$ および $=C=CR^9R^{10}$ は、反応中心のカルベン炭素を含むカルベン化合物である。 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立して水素原子、またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくは珪素原子を含んでもよい炭素数 1～20 の炭化水素基を表し、これらのカルベン化合物はヘテロ原子を含有していてもいなくてもよい。 L^1 はヘテロ原子含有カルベン化合物を表し、 L^2 はヘテロ原子含有カルベン化合物または任意の中性の電子供与性化合物を表す。

ここで、ヘテロ原子含有カルベン化合物とは、カルベン炭素およびヘテロ原子とを含有する化合物をいう。 L^1 および L^2 の両方または L^1 は、ヘテロ原子含有カルベン化合物であり、これらに含まれるカルベン炭素にはルテニウム金属原子が直接に結合しており、ヘテロ原子を含む基が結合している。

L^3 および L^4 は、それぞれ独立して任意のアニオン性配位子を示す。また、 R^9 、 R^{10} 、 L^1 、 L^2 、 L^3 および L^4 の 2 個、3 個、4 個、5 個または 6 個は、互いに結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。また、ヘテロ原子の具体例としては、N、O、P、S、As、Se 原子などを挙げることができる。これらの中でも、安定なカルベン化合物が得られる観点から、N、O、P、S 原子などが好ましく、N 原子が特に好ましい。

前記式 (I) および式 (II) において、アニオン（陰イオン）性配位子 L^3 、 L^4 は、中心金属から引き離されたときに負の電荷を持つ配位子であり、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；ジケトネート基、アルコキシ基、アリールオキシ基やカルボキシル基などの酸素を含む炭化水素基；塩化シクロペンタジエニル基などのハロゲン原子で置換された脂環式炭化水素基などを挙げることができる。これらの中でもハロゲン原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

L^2 が中性の電子供与性化合物の場合は、 L^2 は中心金属から引き離されたときに中性の電荷を持つ配位子であればいかなるものでもよい。その具体例としては、カルボニル類、アミン類、ピリジン類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ホスフィン類、チオエーテル類、芳香族化合物、オレフィン類、イソシアニド類、チオシアネート類などが挙げられる。これらの中でも、ホスフィン類やピリジン類が好ましく、トリアルキルホスフィンがより好ましい。

前記式 (I) で表される錯体化合物としては、例えば、ベンジリデン (1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) (3-メチル-2-ブテン-1-イリデン) (トリシクロペンチルホスフィン) ルテニウムジクロリド、ベンジリデン (1, 3-ジメシチル-オクタヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、ベンジリデン [1, 3-ジ (1-フェニルエチル) -4-イミダゾリン-2-イリデン] (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、ベンジリデン (1, 3-ジメシチル-2, 3-ジヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、ベンジリデン (トリシクロヘキシルホスフィン) (1, 3, 4-トリフェニル-2, 3, 4, 5-テトラヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン) ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジイソプロピルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン) (エトキシメチレン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、ベンジリデン (1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) ピリジンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) (2-フェニルエチリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチル-4-イミダゾリン-2-イリデン) (2-フェニルエチリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリドなどのヘテロ原子含有カルベン化合物と中性の電子供与性化合物が結合したルテニウム錯体化合物；ベンジリデンビス (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、(3-メチル-2-ブテン-1-イリデン) ビス (トリシクロペンチルホスフィン) ルテニウムジクロリドなどの2つの中性電子供

与性化合物が結合したルテニウム化合物；ベンジリデンビス（1，3－ジシクロヘキシルイミダゾリジン－2－イリデン）ルテニウムジクロリド、ベンジリデンビス（1，3－ジイソプロピル－4－イミダゾリジン－2－イリデン）ルテニウムジクロリドなどの2つのヘテロ原子含有カルベン化合物が結合したルテニウム錯体化合物；などが挙げられる。

前記式（II）で表される錯体化合物としては、例えば、（1，3－ジメシチルイミダゾリジン－2－イリデン）（フェニルビニリデン）（トリシクロヘキシルホスフィン）ルテニウムジクロリド、（*t*－ブチルビニリデン）（1，3－ジイソプロピル－4－イミダゾリジン－2－イリデン）（トリシクロペンチルホスフィン）ルテニウムジクロリド、ビス（1，3－ジシクロヘキシル－4－イミダゾリジン－2－イリデン）フェニルビニリデンルテニウムジクロリドなどが挙げられる。

これらのルテニウム錯体触媒は、例えば、Org. Lett.，1999年，第1巻，953頁、Tetrahedron. Lett.，1999年，第40巻，2247頁などに記載された方法によって製造することができる。

メタセシス重合触媒の使用量は、触媒に対する単量体のモル比で、触媒：単量体＝1：100～1：2，000，000、好ましくは1：500～1：1，000，000、より好ましくは1：1，000～1：500，000である。触媒量が前記モル比よりも多すぎると触媒除去が困難となることがあり、少なすぎると十分な重合活性が得られないことがある。

（2）ノルボルネン系単量体

本発明のノルボルネン系開環重合体の製造方法は、前記式（5）で表されるノルボルネン系単量体を開環メタセシス重合することを特徴とする。

本発明の製造方法においては、前記式（5）で表されるノルボルネン系単量体として、次の（a）～（c）のいずれかの単量体を用いるのが好ましい。

（a）前記式（6）で表される単量体：

前記式（6）で表されるノルボルネン系単量体において、*m*が0である化合物の具体例としては、シクロペンタジエン－イタコン酸無水物付加体、シクロペンタジエン－イタコンイミド付加体、シクロペンタジエン－*N*－メチルイタコンイ

ミド付加体、シクロペンタジエン-N-エチルイタコンイミド付加体、シクロペンタジエン-N-フェニルイタコンイミド付加体、シクロペンタジエン-N-ヒドロキシイタコンイミド付加体、シクロペンタジエン-2-イタコンイミド酢酸付加体、シクロペンタジエン-3-イタコンイミドプロピオン酸付加体、シクロペンタジエン-N-メトキシカルボニルメチルイタコンイミド付加体、シクロペンタジエン-N-エトキシカルボニルメチルイタコンイミド付加体、シクロペンタジエン-N-(1-エトキシカルボニル)エチルイミド付加体などが挙げられる。

また、mが1である化合物としては、上記ノルボルネン系単量体にさらにシクロペンタジエンが付加したテトラシクロドデセン類が挙げられる。

(b) 前記式(7)で表される単量体：

前記式(7)で表される化合物は、式： $C(=O)R^5$ で表される基と式： $C(=O)R^6$ で表される基がトランスの位置にあることを特徴とする。このような特定の立体配置を有するノルボルネン系単量体は重合反応性が高く、 $C(=O)R^5$ 基と $C(=O)R^6$ 基のいずれか一方または両方の基がカルボキシル基であるノルボルネン系単量体を用いる場合であっても、効率よく目的とするノルボルネン系開環重合体を得ることができる。

前記式(7)で表されるノルボルネン系単量体において、mが0である化合物の具体例としては、5-endo-6-exo-ジカルボキシー-2-ノルボルネン、5-メチル-5-endo-6-exo-ジカルボキシー-2-ノルボルネン、5,6-ジメチル-5-endo-6-exo-ジカルボキシー-2-ノルボルネンなどの2つのカルボキシル基を有するノルボルネン系単量体；5-endo-カルボキシー-6-exo-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-endo-カルボキシー-6-exo-エトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-endo-カルボキシー-6-exo-n-プロポキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-endo-カルボキシー-6-exo-イソプロポキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-endo-カルボキシー-6-exo-n-ブトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-endo-カルボキシー-6-exo-tert-ブトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-endo-カルボキシー-6-exo-

o-メトキシメトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-endo-カルボキシ-6-exo-メチルチオメトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-endo-カルボキシ-6-exo-ジメチルアミノメトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-endo-カルボキシ-6-exo-トリフルオロメトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-endo-カルボキシ-6-exo-シクロペンチルオキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-endo-カルボキシ-6-exo-フェノキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-endo-カルボキシ-6-exo-ベンジルオキシカルボニル-2-ノルボルネン、およびこれらの化合物の5位と6位の置換基の立体配置がそれぞれ逆になった化合物などの、一つのカルボキシル基と一つのエステル基とを有するノルボルネン系単量体；

5-endo-6-exo-ジメトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-endo-6-exo-ジエトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-endo-メトキシカルボニル-6-exo-エトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-endo-メトキシカルボニル-6-exo-tert-ブトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-endo-6-exo-ジ(n-プロポキシカルボニル)-2-ノルボルネン、5-endo-6-exo-ジイソプロポキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-endo-6-exo-ジ(n-ブトキシカルボニル)-2-ノルボルネン、5-endo-6-exo-ジ(tert-ブトキシカルボニル)-2-ノルボルネン、5-endo-6-exo-ジ(メトキシメトキシカルボニル)-2-ノルボルネン、5-endo-6-exo-ジ(メチルチオメトキシカルボニル)-2-ノルボルネン、5-endo-6-exo-ジ(ジメチルアミノメトキシカルボニル)-2-ノルボルネン、5-endo-6-exo-ジ(トリフルオロメトキシカルボニル)-2-ノルボルネン、5-endo-6-exo-ジシクロペンチルオキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-endo-6-exo-ジフェノキシカルボニル-2-ノルボルネンなどの二つのエステル基を有するノルボルネン系単量体；などが挙げられる。

また、mが1である化合物としては、上記ノルボルネン系単量体にさらにシクロペンタジエンが付加したテトラシクロドデセン類が挙げられる。

(c) 前記式(8)で表される単量体：

前記式(8)で表されるノルボルネン系単量体において、*m*が0である化合物としては、5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-(2'-カルボキシ)エチル-2-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-(3'-カルボキシ)プロピル-2-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-6-メチル-2-ノルボルネンなどのカルボン酸基を2個有するノルボルネン類；5-カルボキシ-5-メトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-エトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-*n*-プロポキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-イソプロポキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-*n*-ブトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-*tert*-ブトキシカルボニルメチル-3-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-(2'-メトキシカルボニル)エチル-2-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-(2'-エトキシカルボニル)エチル-2-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-(3'-メトキシカルボニル)プロピル-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネン、5-エトキシカルボニル-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネン、5-*n*-プロポキシカルボニル-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネン、5-イソプロポキシカルボニル-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネン、5-*n*-ブトキシカルボニル-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネン、5-*tert*-ブトキシカルボニル-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-5-(2'-カルボキシ)エチル-2-ノルボルネン、5-エトキシカルボニル-5-(2'-カルボキシ)エチル-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-5-(3'-カルボキシ)プロピル-2-ノルボルネン、5-エトキシカルボニル-5-(2'-カルボキシ)プロピル-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-5-(4'-カルボキシ)ブチル-2-ノルボルネンなどのカルボン酸基とエステル基とを有するノルボルネン類；5-メトキシカルボニル-5-メトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-エトキシカルボニル-5-メトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-5-エトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-エトキシカル

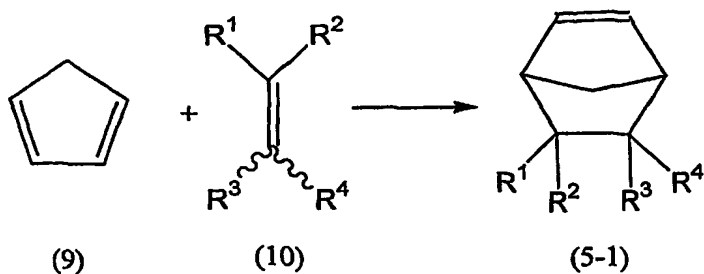
ボニル-5-エトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-n-プロポキシカルボニル-5-メトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-イソプロポキシカルボニル-5'-メトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-n-ブトキシカルボニル-5-メトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-tert-ブトキシカルボニル-5-メトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-5-(2'-メトキシカルボニル)エチル-2-ノルボルネン、5-エトキシカルボニル-5-(2'-メトキシカルボニル)エチル-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-5-(2'-エトキシカルボニル)エチル-2-ノルボルネン、5-エトキシカルボニル-5-(2'-エトキシカルボニル)エチル-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-5-(3'-メトキシカルボニル)プロピル-2-ノルボルネン、5-エトキシカルボニル-5-(3'-メトキシカルボニル)プロピル-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-5-(4'-メトキシカルボニル)ブチル-2-ノルボルネンなどのエステル基を2個有するノルボルネン類；などが挙げられる。

また、mが1である化合物としては、上記ノルボルネン系単量体にさらにシクロペンタジエンが付加したテトラシクロドデセン類が挙げられる。

本発明においては、前記式(8)で表されるノルボルネン系単量体の中でも、式： $C(=O)R^6$ で表される基がエキソ位にある単量体を、70モル%以上、好ましくは80モル%以上含有するものが好ましい。

(3) ノルボルネン系単量体の製造

前記式(5)で表されるノルボルネン系単量体は、例えば、次のようにして、容易に製造することができる。



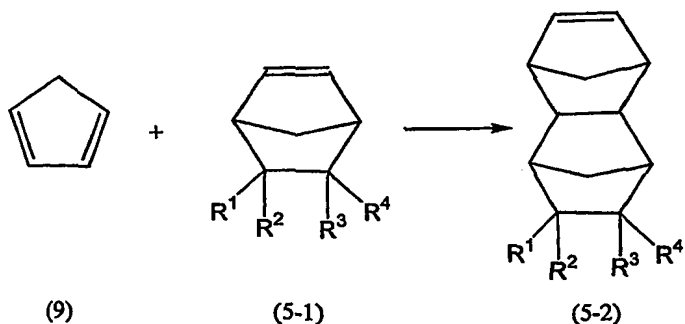
(式中、 $R^1 \sim R^4$ は前記と同じ意味を表す。)

すなわち、式(5)で表されるノルボルネン系単量体のうち、mが0であるノ

ノルボルネン系単量体（５－１）は、シクロペンタジエン（９）と、オレフィン化合物（１０）とのディールス・アルダー付加反応により得ることができる。

式（１０）で表される化合物の具体例としては、イタコン酸；イタコン酸モノメチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸ジエチルなどのイタコン酸エステル類；イタコン酸無水物；イタコンイミド（３－メチレンスクシンイミド）、*N*－メチルイタコンイミド（１－メチルー３－メチレンスクシンイミド）などのイタコンイミド類；フマール酸；フマール酸モノメチル、フマール酸ジメチル、フマール酸モノエチル、フマール酸ジエチルなどのフマール酸エステル類；などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、*m*が１であるテトラシクロドデセン類（５－２）は、上記ディールス・アルダー付加反応で得られたノルボルネン系単量体（５－１）と、シクロペンタジエン（９）とのディールス・アルダー付加反応により得ることができる（下記反応式）。



この反応により、前記式（８）で表されるノルボルネン系単量体を製造する場合には、前記式（８）中、式： $C(=O)R^6$ で表される基がエキソ位にある単量体であって、７０モル％以上、好ましくは８０モル％以上含有するものを容易に得ることができる。

いずれの反応においても、反応終了後は、反応液を蒸留法、カラムクロマトグラフィー法、再結晶化法などの公知の分離・精製手段により精製して、目的とする式（５－１）および（５－２）で表されるノルボルネン系単量体を効率よく単離することができる。

本発明の製造方法は、前記ノルボルネン系単量体として、（ α ）前記式（５）で表されるノルボルネン系単量体の１種を単独重合するものであっても、（ β ）前記

式(5)で表されるノルボルネン系単量体の2種以上を共重合するものであっても、(γ)前記式(5)で表されるノルボルネン系単量体の少なくとも1種と、ノルボルネン系単量体と共重合可能な他の任意の単量体とを共重合するものであってもよい。

(γ)において用いる他の任意の単量体としては、例えば、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシル-2-ノルボルネン、5-シクロヘキセニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-エチリデンテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンなどの置換基を有しない、あるいは置換基として炭化水素基を有するノルボルネン系単量体；5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、2-ノルボルネン-5,6-ジカルボン酸無水物、2-ノルボルネン-5,6-ジカルボン酸イミド、8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンなどの官能基を有する単量体；シクロペンテン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィン類；シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエンなどの環状ジオレフィン類；などが挙げられる。なかでも、置換基を有しない、または置換基として炭化水素基を有するノルボルネン系単量体が、所望の組成比と分子量を持つ共重合体を容易に得ることができるので好ましい。

また、重合反応においては、重合体の分子量を調整するために分子量調整剤を反応系に添加することができる。分子量調整剤としては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどのα-オレフィン；スチレン、ビニルトルエンなどのスチレン類；アリルクロライドなどのハロゲン含有ビニル化合物；エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル

、酢酸アリル、アリルアルコール、グリシジルメタクリレートなど酸素含有ビニル化合物；アクリロニトリル、アクリルアミドなどの窒素含有ビニル化合物などを用いることができる。ノルボルネン系単量体に対して、分子量調整剤を0.1～100モル%使用することにより、所望の分子量を有する重合体を得ることができる。

メタセシス重合触媒を用いるノルボルネン系単量体の開環重合は、好ましくは窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気下、溶媒中または無溶媒で行なうことができる。重合反応終了後、生成した重合体を単離することなく、そのまま水素化反応を行う場合は、溶媒中で重合するのが好ましい。

用いる溶媒は生成する重合体を溶解し、かつ重合反応を阻害しない溶媒であれば特に限定されない。例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ビスクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデン、シクロオクタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどの含窒素系炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；アセトン、エチルメチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、安息香酸メチルなどのエステル類；クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；などが挙げられる。これらの中でも、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素、エーテル類、ケトン類またはエステル類の使用が好ましい。

溶媒中のノルボルネン系単量体の濃度は、好ましくは1～50重量%、より好ましくは2～45重量%、さらに好ましくは5～40重量%である。ノルボルネン系単量体の濃度が1重量%未満では重合体の生産性が悪くなることがあり、50重量%を超えると重合後の粘度が高すぎて、その後の水素化などが困難となることがある。

また、メタセシス重合触媒は溶媒に溶解して反応系に添加してもよいし、溶解させることなくそのまま添加してもよい。触媒溶液を調製する溶媒としては、前記重合反応に用いる溶媒と同様の溶媒が挙げられる。

重合温度は特に制限はないが、通常、 $-100^{\circ}\text{C}\sim+200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50^{\circ}\text{C}\sim+180^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-30^{\circ}\text{C}\sim+160^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0^{\circ}\text{C}\sim+140^{\circ}\text{C}$ である。重合時間は、通常1分から100時間であり、反応の進行状況に応じて適宜調節することができる。

3) ノルボルネン系開環重合体水素化物およびその製造方法

本発明のノルボルネン系開環重合体水素化物は、本発明のノルボルネン系開環重合体の炭素-炭素二重結合を水素化することにより得ることができる。

本発明のノルボルネン系開環重合体水素化物において、炭素-炭素二重結合の水素化された割合（水素化率）は、通常50%以上であり、耐熱性の観点から、70%以上であるのが好ましく、80%以上であるのがより好ましく、90%以上であるのがさらに好ましい。

ノルボルネン系開環重合体水素化物の水素化率は、例えば、ノルボルネン系開環重合体の ^1H -NMRスペクトルにおける炭素-炭素二重結合に由来するピーク強度と、水素化物の ^1H -NMRスペクトルにおける炭素-炭素二重結合に由来するピーク強度とを比較することにより求めることができる。

ノルボルネン系開環重合体の水素化反応は、水素化触媒の存在下に水素ガスを用いて、ノルボルネン系開環重合体の主鎖中の炭素-炭素二重結合を飽和単結合に変換することにより行なうことができる。

用いる水素化触媒は、均一系触媒、不均一系触媒など、特に限定されず、オレフィン化合物の水素化に際して一般的に用いられているものを適宜使用することができる。

均一系触媒としては、例えば、酢酸コバルトとトリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナートとトリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリドと*n*-ブチルリチウムの組み合わせ、ジルコノセンジクロリドと*sec*-ブチルリチウム、テトラブトキシチタネートとジメチルマグネシウムなどの遷移金属化合物とアルカリ金属化合物の組み合わせからなるチーグラ系触媒；前記開環

メタセシス重合触媒の項で記述したルテニウムカルベン錯体触媒、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム、特開平7-2929、特開平7-149823、特開平11-109460、特開平11-158256、特開平11-193323、特開平11-109460などに記載されているルテニウム化合物からなる貴金属錯体触媒；などが挙げられる。

不均一系触媒としては、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウムなどの金属を、カーボン、シリカ、ケイソウ土、アルミナ、酸化チタンなどの担体に担持させた水素化触媒が挙げられる。より具体的には、例えば、ニッケル／シリカ、ニッケル／ケイソウ土、ニッケル／アルミナ、パラジウム／カーボン、パラジウム／シリカ、パラジウム／ケイソウ土、パラジウム／アルミナなどを用いることができる。これらの水素化触媒は単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

これらの中でも、ノルボルネン系開環重合体に含まれる官能基の変性などの副反応を起こすことなく、該重合体中の炭素-炭素二重結合を選択的に水素化できる点から、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属錯体触媒およびパラジウム／カーボンなどのパラジウム担持触媒の使用が好ましく、ルテニウムカルベン錯体触媒またはパラジウム担持触媒の使用がより好ましい。

前述したルテニウムカルベン錯体触媒は、開環メタセシス重合触媒および水素化触媒として使用することができる。この場合には、開環メタセシス反応と水素化反応を連続的に行なうことができる。

また、ルテニウムカルベン錯体触媒を使用して開環メタセシス反応と水素化反応を連続的に行う場合、エチルビニルエーテルなどのビニル化合物や α -オレフィンなどの触媒改質剤を添加して該触媒を活性化させてから、水素化反応を開始する方法も好ましく採用される。さらに、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアセトアミドなどの塩基を添加して活性を向上させる方法を採用するのも好ましい。

水素化反応は、通常有機溶媒中で行なわれる。有機溶媒としては、生成する水素化物の溶解性により適宜選択することができ、前記重合溶媒と同様の有機溶媒を使用することができる。したがって、重合反応後、溶媒を入れ替えることなく

、反応液または該反応液からメタセシス重合触媒をろ別して得られるろ液に水素化触媒を添加して反応させることもできる。

水素化反応の条件は、使用する水素化触媒の種類に応じて適宜選択すればよい。水素化触媒の使用量は、開環重合体100重量部に対して、通常0.01～50重量部、好ましくは0.05～20重量部、より好ましくは0.1～10重量部である。反応温度は、通常 -10°C ～ $+250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは -10°C ～ $+210^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは 0°C ～ $+200^{\circ}\text{C}$ である。 -10°C 未満では反応速度が遅くなり、逆に 250°C を超えると副反応が起こりやすくなる。水素の圧力は、通常0.01～10MPa、好ましくは0.05～8MPa、より好ましくは0.1～5MPaである。水素圧力が0.01MPa未満では水素化速度が遅くなり、10MPaを超えると高耐圧反応装置が必要となる。

水素化反応の時間は、水素化率を制御するために適宜選択される。反応時間は、通常0.1～50時間の範囲であり、重合体中の主鎖の炭素-炭素二重結合のうち50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、最も好ましくは90%以上を水素化することができる。

以上のようにして得られるノルボルネン系開環重合体および水素化物は、耐熱性や電気特性などに優れる。従って、プラスチックレンズ、球形レンズ、非球形レンズ、複写機レンズ、ビデオカメラコンバータレンズ、光ディスク用ピックアップレンズ、車両部品用レンズなどの耐熱性光学部品材料；半導体封止用材料、半導体アンダーフィルム用材料、半導体保護膜用材料、液晶封止用材料、回路基材材料、回路保護用材料、平坦化膜材料、電気絶縁膜材料などの電子部品用材料；などの用途に好適に使用することができる。

(実施例)

次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の部および%は、特に断りのない限り重量基準である。

(1) 重量平均分子量

重量平均分子量(Mw)は、開環重合体または水素化物をゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により測定して、ポリスチレン換算して求

めた。

(2) 単量体組成比および水素化率

開環共重合体の組成比、並びに開環重合体の水素化物および開環共重合体の水素化物の水素化率(%)は、 ^1H -NMRスペクトル測定により求めた。

(3) 重合転化率

重合転化率(%)は、ガスクロマトグラフィーの測定により求めた。

(4) ガラス転移温度

ガラス転移温度は、示差走査熱量計にて、1分間に 10°C の割合で昇温して測定した。

製造例1：シクロペンタジエン／イタコン酸無水物付加体の製造

イタコン酸無水物50部をテトラヒドロフラン90部に溶解した溶液を攪拌機付きガラス反応器に仕込み、シクロペンタジエン35部を少量ずつ添加しながら 0°C で3時間攪拌した。溶媒を減圧除去し、残渣にトルエン90部を加え、よく攪拌した。析出した固体成分を濾過により取り除き、濾液にn-ヘキサン70部を加え、 -30°C で一晩放置した。析出物をn-ヘキサンで洗浄、乾燥して白色結晶を得た。 ^1H -NMR測定により、この結晶がシクロペンタジエン／イタコン酸無水物付加体(前記式(6)において、 R^1 および R^2 が水素原子、Yが酸素原子、Xがメチレン基、mが0である化合物)であることを確認した。

製造例2：シクロペンタジエン／イタコンイミド付加体の製造

イタコン酸無水物をイタコンイミドに変えた以外は、製造例1と同様にして結晶を得た。 ^1H -NMR測定により、この結晶がシクロペンタジエン／イタコンイミド付加体(前記式(6)において、 R^1 および R^2 が水素原子、YがNH、Xがメチレン基、mが0である化合物)であることを確認した。

製造例3：シクロペンタジエン／マレイン酸無水物付加体の製造

イタコン酸無水物50部をマレイン酸無水物45部に変えた以外は、製造例1と同様にして結晶を得た。 ^1H -NMR測定により、この結晶がシクロペンタジエン／マレイン酸無水物付加体(ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物)であることを確認した。

実施例1 シクロペンタジエン／イタコン酸無水物付加体の開環重合体の製造

窒素置換したガラス反応器内にテトラヒドロフラン (THF) 300部、製造例1で得たシクロペンタジエン/イタコン酸無水物付加体 (CPDIA) 30部、および分子量調整剤 (連鎖移動剤) として1-ヘキセンを0.7部加えた後、80℃に加熱した。これに、重合触媒であるベンジリデン (1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリドのTHF溶液 (0.162重量%溶液) 4.5部を加え、80℃で3時間加熱攪拌して、重合体溶液を得た。重合体溶液の一部を採取して分析したところ、重合転化率は99%以上、重量平均分子量 (Mw) (ポリスチレン換算) は18,000であった。また、¹H-NMR測定により、この重合体が前記式(2)の構造を有する開環重合体であることを確認した。

実施例2 テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エンとシクロペンタジエン/イタコン酸無水物付加体との開環共重合体の製造

単量体として、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン (TCD) 10.9部と、シクロペンタジエン (CPD) /イタコン酸無水物付加体 (CPDIA) 21.4部 (モノマー組成: TCD/CPDIA = 40/60 (モル/モル)) との混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして重合を行った。重合転化率は96%であり、得られた開環共重合体中の単量体組成比はTCD/CPDIA = 41/59 (モル/モル)、重量平均分子量 (Mw) は10,000であった。

実施例3 シクロペンタジエン/イタコン酸無水物付加体の開環重合体水素化物の製造

攪拌機付きオートクレーブに、実施例1で得られた重合体溶液を全量加え、オートクレーブ内を窒素置換し、次いで、ビス (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド1.38部、およびエチルビニルエーテル1.3部をトルエン13部に溶解した水素化触媒溶液を添加し、水素圧4.5 MPa、160℃で4時間水素化を行った。水素化反応液を多量のメタノールに注いで固形分を完全に析出させた。固形分をろ取り、洗浄後、70℃で12時間減圧乾燥し、開環重合体水素化物を得た。このものの重量平均分子量 (Mw) は20,000であり、¹H-NMRよりカルボン酸無水物基が完全に保存されている。

こと、および水素化率が91%であることを確認した。またこの重合体水素化物のガラス転移温度は153℃であった。

実施例4 テトラシクロ[4. 4. 0. 1². 5. 1⁷. 1⁰]ドデカ-3-エンとシクロペンタジエン/イタコンイミド付加体との開環共重合体の製造

単量体として、テトラシクロ[4. 4. 0. 1². 5. 1⁷. 1⁰]ドデカ-3-エン (TCD) 10.9部と、製造例2で得たシクロペンタジエン (CPD) /イタコンイミド付加体 (CPDII) 21.2部 (モノマー組成: TCD/CPDII=40/60 (モル/モル)) との混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして重合を行った。重合転化率は92%であり、得られた開環共重合体中の単量体組成比はTCD/CPDII=40/60 (モル/モル)、重量平均分子量 (Mw) は12,100であった。

比較例1 ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物の開環重合体の製造

実施例1において、シクロペンタジエン/イタコン酸無水物付加体30部に代えて、製造例3で得たシクロペンタジエン/マレイン酸無水物付加体30部を用いた以外は、実施例1と同様にして重合反応を行なった。重合転化率は10%、重量平均分子量 (Mw) は9,800であった。

実施例5 5-endo-6-exo-ジカルボキシ-2-ノルボルネンとテトラシクロ[4. 4. 0. 1². 5. 1⁷. 1⁰]-3-ドデセンとの開環共重合体の製造

攪拌機付きガラス反応器に、テトラヒドロフラン87部、5-endo-6-exo-ジカルボキシ-2-ノルボルネン17部、テトラシクロ[4. 4. 0. 1². 5. 1⁷. 1⁰]-3-ドデセン15部、および1-ヘキセン0.16部を仕込んだ (5-endo-6-exo-ジカルボキシ-2-ノルボルネン/テトラシクロ[4. 4. 0. 1². 5. 1⁷. 1⁰]-3-ドデセン仕込み比=50/50 (モル/モル))。次いで、テトラヒドロフラン13部に溶解した (1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド0.016部を添加して、70℃で重合を行った。2時間後、重合反応液を多量の貧溶媒に注いで固形分を析出させ、

ろ別洗浄後、60℃で18時間減圧乾燥して開環メタセシス重合体を得た。

得られた重合体の収量は31部（収率＝97％）であった。分子量（ポリスチレン換算）は、数平均分子量（ M_n ）が18,900、重量平均分子量（ M_w ）が41,200であった。重合体中の単量体組成比は（5-endo-6-exo-ジカルボキシ-2-ノルボルネン）／（テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン）＝50／50（モル／モル）で、仕込み比通りの開環共重合体を得られた。

実施例6 5-endo-6-exo-ジカルボキシ-2-ノルボルネンとテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンとの開環共重合体水素化物の製造

実施例5で得られた共重合体1部をテトラヒドロフラン80部に溶解した後、攪拌機付きオートクレーブに仕込み、次いでビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウムジクロリド0.05部およびエチルビニルエーテル0.4部をテトラヒドロフラン10部に溶解した水素化触媒溶液を添加し、水素圧1MPa、100℃で6時間水素化反応を行った。反応終了後、反応液を多量のn-ヘキサンに注いでポリマーを完全に析出させ、ろ別洗浄後、90℃で18時間減圧乾燥して、水素化物を得た。得られた水素化物の分子量（ポリスチレン換算）は、数平均分子量（ M_n ）が17,800、重量平均分子量（ M_w ）が39,200であった。カルボキシル基が完全に保存され、主鎖中の炭素-炭素二重結合の99％以上が水素化されていることを¹H-NMRにより確認した。

比較例2 5-endo-6-endo-ジカルボキシ-2-ノルボルネンとテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンとの開環共重合体の製造

5-endo-6-exo-ジカルボキシ-2-ノルボルネン17部に代えて、5-endo-6-endo-ジカルボキシ-2-ノルボルネン17部を用いた以外は、実施例5と同様に重合反応を行った（5-endo-6-endo-ジカルボキシ-2-ノルボルネン／テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン仕込み比＝50／50（モル／モル））。得られた重合体の収量は14.8部（収率46％）であった。分子量（ポリスチレン換算）は

、数平均分子量 (M_n) = 13,700、重量平均分子量 (M_w) = 24,300であった。また、重合体中の単量体組成比は、(5-endo-6-endo-ジカルボキシ-2-ノルボルネン) / (テトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン) = 21/79 (モル/モル) で、仕込み比とは大きく異なった組成の共重合体であった。

製造例4 5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネンの製造

攪拌機付きガラス反応器にジオキサン90部、イタコン酸50部およびシクロペンタジエン30部を仕込み、還流温度で5時間攪拌した。溶媒を減圧除去し、残渣に水を加えて得られた析出物を乾燥して白色結晶を得た。¹H-NMR測定により、この結晶が5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネン(式(8)において、R¹ およびR² が水素原子、R⁶ およびR⁷ が水酸基、Xがメチレン基、mが0である化合物)であり、ノルボルネン環の5位に直接結合したカルボキシル基の80%がエキソ位にあることを確認した。

製造例5 5-カルボキシ-5-メトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネンの製造

イタコン酸50部をイタコン酸モノメチルエステル55部に代えた以外は、製造例1と同様にして結晶を得た。¹H-NMR測定により、このものが5-カルボキシ-5-メトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン(式(8)において、R¹ およびR² が水素原子、R⁶ が水酸基、R⁷ がメトキシ基、Xがメチレン基、mが0である化合物)であり、ノルボルネン環の5位に直接結合したカルボキシル基の80%がエキソ位にあることを確認した。

製造例6 5-カルボキシ-2-ノルボルネンの製造

イタコン酸50部をアクリル酸27部に代えた以外は、製造例1と同様にして結晶を得た。¹H-NMR測定により、このものが5-カルボキシ-2-ノルボルネンであり、ノルボルネン環の5位に直接結合したカルボキシル基の10%がエキソ位にあることを確認した。

実施例7 5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネンの開環重合体の製造

単量体として、製造例4で得た5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-2-

ノルボルネン (CCMN) 30部を用いた以外は、実施例1と同様に操作して、重合体溶液を得た。重合体溶液の一部を採取して分析したところ、重合転化率は99%以上、重量平均分子量 (Mw) (ポリスチレン換算) は18,000であった。また、 ^1H -NMR測定により、この重合体が、式(4)の構造を有する開環重合体であることを確認した。

実施例8 テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エンと5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネンとの開環共重合体の製造

単量体として、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン (TCD) 15部と、製造例4で得た5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネン (CCMN) 18.4部 (モノマー組成: TCD/CCMN=50/50 (モル/モル)) との混合物を用い、1-ヘキセンの使用量を0.16部とした以外は、実施例7と同様にして重合を行った。重合転化率は98%であり、得られた開環共重合体中の単量体組成比はTCD/CCMN=50/50 (モル/モル)、重量平均分子量 (Mw) は34,400であった。

実施例9 テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エンと5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネンとの開環共重合体水素化物の製造

重合体溶液として実施例8で得られたものを用いた以外は、実施例3と同様に操作して、開環重合体水素化物を得た。このものの重量平均分子量 (Mw) は10,000であり、 ^1H -NMRよりカルボキシル基が完全に保存されていること、および水素化率が99%以上であることを確認した。

実施例10 テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エンと5-カルボキシ-5-メトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネンとの開環共重合体の製造

単量体として、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン (TCD) 15部と、製造例5で得た5-カルボキシ-5-メトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン (CMCMN) 19.7部 (モノマー組成: TCD/CMCMN=50/50 (モル/モル)) との混合物を用いた以外は、実

施例 2 と同様にして重合を行った。重合転化率は 99% 以上であり、得られた開環共重合体中の単量体組成比は TCD/CMCMN = 50/50 (モル/モル)、重量平均分子量 (Mw) は 36,100 であった。

比較例 3 5-カルボキシ-2-ノルボルネンの開環重合体の製造

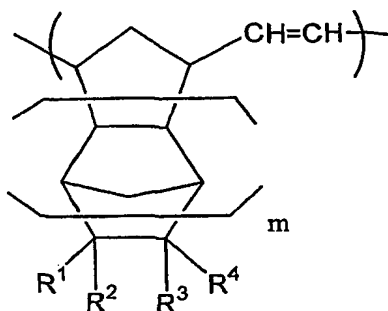
実施例 7 において、5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネン 30 部に代えて、製造例 6 で得た 5-カルボキシ-2-ノルボルネン 30 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして重合反応を行なった。重合転化率は 22% であり、得られた開環重合体の重量平均分子量 (Mw) は 6,800 であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、カルボン酸無水物基またはカルボン酸イミド基を有する特定のノルボルネン系単量体を用いてメタセシス重合触媒の存在下に開環重合することにより、工業的に有利にノルボルネン系開環重合体およびノルボルネン系開環重合体水素化物を製造することができる。本発明によれば、特定の立体配置のカルボキシル基および/またはエステル基を置換基として有するノルボルネン系単量体を用いて、メタセシス重合触媒の存在下に開環重合することにより、工業的に有利にノルボルネン系開環重合体およびノルボルネン系開環重合体水素化物を製造することができる。本発明によれば、アルコキシカルボニル基 (カルボキシル基) とアルコキシカルボニルアルキル基 (カルボキシアルキル基) とを置換基として有する特定のノルボルネン系単量体を用いて、メタセシス重合触媒の存在下に開環重合することにより、工業的に有利にノルボルネン系開環重合体およびノルボルネン系開環重合体水素化物を製造することができる。本発明に用いるノルボルネン系単量体は重合反応性が高いので、メタセシス重合触媒の使用量が少なく済み、かつ官能基を持たないノルボルネン系単量体と共重合して所望の組成比と分子量を持つ共重合体を容易に製造することができる。また、本発明のノルボルネン系開環重合体およびノルボルネン系開環重合体水素化物は、耐熱性や電気特性などに優れるので、耐熱性光学部品材料、電子部品用材料などとして有用である。

請求の範囲

1. 分子内に、式 (1)



(1)

〔式中、 R^1 はQを表し、 R^2 はQまたは $C(=O)R^5$ を表し、 R^3 はQまたは $C(=O)R^6$ を表し、 R^4 はQまたは $X-C(=O)R^7$ を表す。

Qは、水素原子またはヘテロ原子を含有する官能基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の炭化水素基を表す。

R^5 、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立して水酸基またはヘテロ原子を含有する官能基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルコキシ基を表す。また、 R^6 および R^7 は互いに結合して、酸素原子、硫黄原子または NR^8 (R^8 は、水素原子、水酸基または置換基を有していてもよい炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～10のアルコキシ基または炭素数1～10のアルコキシカルボニル基を表す。) となってもよい。

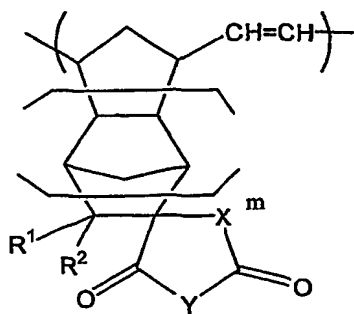
Xは、置換基を有していてもよい炭素数1～5のアルキレン基を表す。

ただし、 R^2 がQのとき、 R^3 は $C(=O)R^6$ であり、かつ R^4 は $X-C(=O)R^7$ である。また、 R^4 がQのとき、 R^2 は $C(=O)R^5$ 、 R^3 は $C(=O)R^6$ であり、かつ R^2 と R^3 はトランスの位置にある。

mは0または1を表す。〕

で表される繰り返し単位を有するノルボルネン系開環重合体であって、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより求められる重量平均分子量が1,000～1,000,000であることを特徴とするノルボルネン系開環重合体。

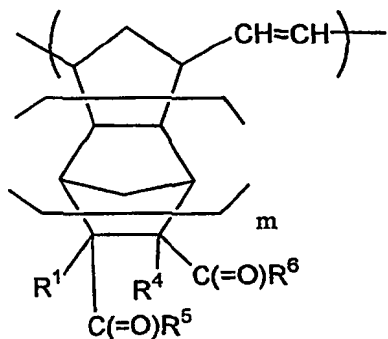
2. 前記式 (1) で表される繰り返し単位が、式 (2)



(2)

〔式中、 R^1 、 R^2 、 X および m は前記と同じ意味を表し、 Y は酸素原子、硫黄原子または NR^8 (R^8 は前記と同じ意味を表す。)〕で表されるものである請求項1に記載のノルボルネン系開環重合体。

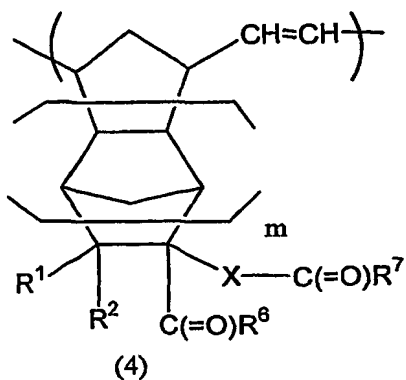
3. 前記式 (1) で表される繰り返し単位が、式 (3)



(3)

(式中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および m は前記と同じ意味を表し、式： $\text{C}(=\text{O})\text{R}^5$ で表される基と式： $\text{C}(=\text{O})\text{R}^6$ で表される基はトランスの位置にある。)で表されるものである請求項1に記載のノルボルネン系開環重合体。

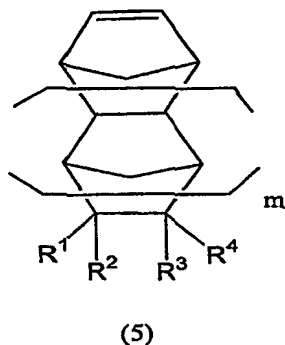
4. 前記式 (1) で表される繰り返し単位が、式 (4)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^6 、 R^7 、 X および m は前記と同じ意味を表す。)で表されるものである請求項1に記載のノルボルネン系開環重合体。

5. 前記式(4)で表される繰り返し単位が、前記式(4)中の式： $C(=O)R^6$ で表される基がエキソ位にあるものを70モル%以上含むことを特徴とする請求項4に記載のノルボルネン系開環重合体。

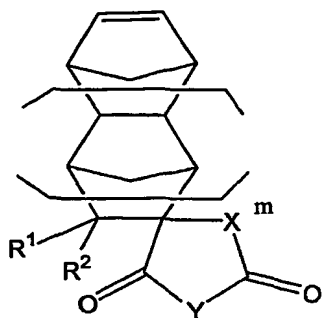
6. 式(5)



(式中、 $R^1 \sim R^4$ および m は前記と同じ意味を表す。)で表されるノルボルネン系単量体を、メタセシス重合触媒の存在下に開環メタセシス重合することを特徴とするノルボルネン系開環重合体の製造方法。

7. 前記メタセシス重合触媒として、ルテニウムカルベン錯体触媒を用いる請求項6に記載のノルボルネン系開環重合体の製造方法。

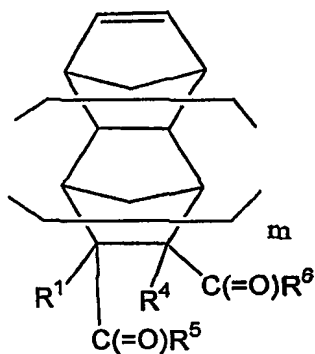
8. 前記式(5)で表されるノルボルネン系単量体として、式(6)



(6)

(式中、 R^1 、 R^2 、 X 、 Y および m は前記と同じ意味を表す。) で表される単量体を用いる請求項6または7に記載のノルボルネン系開環重合体の製造方法。

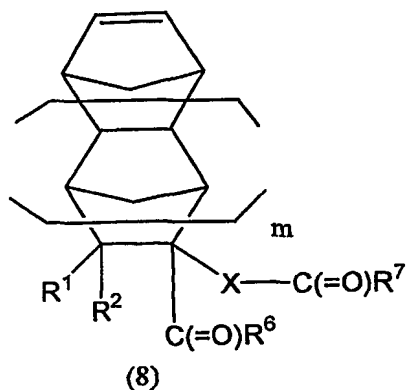
9. 前記式(5)で表されるノルボルネン系単量体として、式(7)



(7)

(式中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および m は前記と同じ意味を表し、式： $C(=O)R^5$ で表される基と式： $C(=O)R^6$ で表される基はトランスの位置にある。) で表される単量体を用いる請求項6または7に記載のノルボルネン系開環重合体の製造方法。

10. 前記式(5)で表されるノルボルネン系単量体として、式(8)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^6 、 R^7 、 X および m は前記と同じ意味を表す。) で表される単量体を用いる請求項6または7に記載のノルボルネン系開環重合体の製造方法。

11. 前記式(8)で表されるノルボルネン系単量体として、前記式(8)中の式： $C(=O)R^6$ で表される基がエキソ位にある単量体を、70モル%以上含むものを用いる請求項10に記載のノルボルネン系開環重合体の製造方法。

12. 請求項1～5のいずれかに記載のノルボルネン系開環重合体の炭素－炭素二重結合を水素化して得られるノルボルネン系開環重合体水素化物であって、前記二重結合の50%以上が水素化されたものであることを特徴とするノルボルネン系開環重合体水素化物。

13. 請求項1～5のいずれかに記載のノルボルネン系開環重合体の炭素－炭素二重結合を水素化触媒の存在下に水素化することを特徴とするノルボルネン系開環重合体水素化物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04392

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G61/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G61/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | WO 99/14635 A1 (The B.F. Goodrich Co.), 25 March, 1999 (25.03.99), Claims; examples 1 to 71 & JP 2001-516804 A Claims; examples 1 to 71 & EP 1021750 A | 1-6, 12, 13 |
| X | DE 3331011 A1 (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 01 March, 1984 (01.03.84), Claims; examples 1 to 7 & JP 59-41325 A Claims; examples 1 to 7 | 1, 6 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
03 July, 2003 (03.07.03)

Date of mailing of the international search report
15 July, 2003 (15.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04392

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | JP 8-311172 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 26 November, 1996 (26.11.96), Claims; examples 1 to 2 (Family: none) | 1, 6, 12, 13 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G61/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G61/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | WO 99/14635 A1 (The B.F. Goodrich Company) 1999. 03. 25、特許請求の範囲、実施例1-71 & JP 2001-516804 A、特許請求の範囲、実施例 1-71 & EP 1021750 A | 1, 6, 12, 13 |
| X | DE 3331011 A1 (Mitsubishi Petrochemical Co. Lt d.) 1984. 03. 01、特許請求の範囲、実施例1-7 & JP 59-41325 A、特許請求の範囲、実施例1-7 | 1, 6 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 07. 03

国際調査報告の発送日

15.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦



4 J | 8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き). 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X | J P 8-311172 A (日本合成ゴム株式会社) 1996. 11. 26、特許請求の範囲、実施例1-2 (ファミリーなし) | 1, 6, 12, 13 |